

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**JP-A-10-67516 WPIDS Abstract**

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1998-225061 [20] WPIDS

DNC C1998-070670

TI Manufacturing aqueous dispersion containing anatase used as coating liquid to form titania membranes - involves treating aqueous dispersion containing dispersed titanium oxide or hydroxide with peroxide and heating.

DC E32 J01 L01 M13

PA (SAGA-N) SAGAKEN

CYC 1

PI JP 10067516 A 19980310 (199820)\* 6p <--

JP 2875993 B2 19990331 (199918) 6p

ADT JP 10067516 A JP 1997-124865 19970428; JP 2875993 B2 JP 1997-124865 19970428

FDT JP 2875993 B2 Previous Publ. JP 10067516

PRAI JP 1996-135762 19960507

AN 1998-225061 [20] WPIDS

AB JP 10067516 A UPAB: 19980520

(1) Aqueous dispersions (A) in which anatase micro particles whose surfaces have been modified with peroxo-groups are dispersed. (2) Aqueous dispersion in which titanium hydroxide (B) or titanium oxide (C) particles have been dispersed, is added with peroxide to transform the aqueous dispersion into the aqueous soln. containing peroxo titanium, which is heated at 85-200 deg.C for 40-2 hours. (B) or (C) is produced by precipitation formation reaction from the liquid containing titanium.

USE - Used as the coating liquid, which produces membrane consists of titanium oxide by heating.

ADVANTAGE - This product is stable for longer term than those of conventional products, besides able to form firm layer on the surfaces of coating objects.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-067516

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

B01J 2/00

B01J 13/00

B01J 35/02

C03C 17/25

C23C 30/00

(21)Application number : 09-124865

(71)Applicant : SAGA PREF GOV

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : ICHINOSE HIROMICHI

(30)Priority

Priority number : 08135762 Priority date : 07.05.1996 Priority country : JP

**(54) ANATASE DISPERSION AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject dispersion excellent in long-term stability, capable of forming a dense film improved in catalytic activity and adhesivity at a low temperature by application to a substrate, by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a specific group into water.

**SOLUTION:** This dispersion is obtained by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a peroxo group into water. The dispersion is obtained, for example, by reacting an aqueous solution of  $\text{TiCl}_4$  with ammonia water to give a titanium-containing liquid, forming titanium hydroxide or titanium oxide by precipitation from the liquid, dispersing the titanium hydroxide or titanium oxide into water to give a liquid, adding a peroxide (e. g. aqueous solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) to the liquid to give a solution of peroxotitanic acid and heat-treating the liquid at 85–200°C, preferably 95–100°C for 40–2 hours, preferably 8–4 hours. Consequently, a weakly translucent or opaque liquid containing crystallized anatase fine particles having several nm to 50nm size and the surface modified with the peroxo group is obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2875993

[Date of registration] 14.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

(51)IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 23/053			C 01 G 23/053	
B 01 J 2/00			B 01 J 2/00	B
13/00			13/00	B
35/02			35/02	J
C 03 C 17/25			C 03 C 17/25	A

(21)出願番号	特開平9-124865	(71)出願人	590003722
(22)出願日	平成9年(1997)4月28日	佐賀県佐賀市城内1丁目1-59	佐賀県佐賀市城内1丁目1-59
(31)優先権主張番号	特開平9-135762	(72)発明者	一ノ瀬 弘道
(32)優先日	平8(1996)5月7日	(74)代理人	米澤 明 (外7名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 アナターゼ分散液およびその製造方法

(57)【要約】  
【課題】 常温で長期安定性があり、中性で適用範囲が広く、乾燥生成で有害物質を発生しない、酸や有機物を含まないアナターゼ分散液。  
【解決手段】 酸化チタン、水酸化チタン等を過酸化水素で処理して得られた溶液を加熱処理することによって、表面をベルオキソン基で修飾したアナターゼ微粒子を水中に分散したアナターゼ分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ分散液において、表面をベルオキソン基で修飾したアナターゼ微粒子が、水中に分散していることを特徴とするアナターゼ分散液。

【請求項2】 アナターゼ分散液の製造方法において、チタン含有液体から沈殿形成によって形成した水酸化チタン、もしくはチタン酸化物を水中に分散した液に、過酸化水素を加えてベルオキソンチタン溶液とした後に、ベルオキソンチタン溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うことを特徴とするアナターゼ分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、基体上に酸化チタンを含む保護被膜、光触媒被膜等の形成に使用することが可能な安定なアナターゼ分散液に関するものである。

【0002】  
【従来の技術】 チタン含有物質をガラス、白磁器、金属、木材、プラスチック等の各種材料へ塗布、乾燥あるいは低温で焼き付けることにより、酸化チタンからなる保護被膜、光触媒、誘電体膜、半導体膜、紫外線カット被膜、着色コーティングなどを形成することが行われている。

【0003】 酸化チタンの被膜の形成方法としては、酸化チタンの微粒子を含有した分散液等を塗布、乾燥、焼成する等の方法によって形成する方法が知られている。例えば、基体上にチタンアルコキシドから、ゾルゲル法で作製した分散液を塗布乾燥する方法、チタンアルコキシドを直接に塗布、乾燥した後に、焼成する方法が知られている。これらの方法では、酸や有機物質を含むので、塗布膜を焼成する際には高温に加熱してこれらの有機物質を除去することが必要であった。また、得られた被膜は、不均質あるいは多孔質膜の膜となりやすいという問題もあった。

【0004】 また、チタン含有化合物の水溶液から作製した分散液も、分散剤として塩酸などの酸や有機分散剤を用いなければならない。その場合でも、常温で放置すると数時間から数日で微粒子のゲル化や凝集が起こり、その安定性が極めて悪かった。  
【0005】 また、酸を含んでいるので、塗布できる材料が制限され、焼成の段階で有害なハロゲン化合物を生成した。さらに、密着性よく緻密な膜を得るためには、焼成温度は数百度以上を必要とし、プラスチック、金属、低融点ガラス、建材などの材料への利用には制約があった。

【0006】 そこで、こうした問題を解決するため、安定で焼成の容易な被膜形成用塗布剤として、マトリックス成分としてベルオキソンポリチタン酸を水等に溶解した状態あるいは分散した状態で含んだ塗布液が特開

(2)

平7-286114号公報において提案されている。しかしながら、この発明においては開示されている塗布液から得られるチタン化合物は、アナターゼ型の酸化チタンではなく、光触媒活性を有しているものを得ることができなかった。

【0007】  
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、液体中での分散安定性が高く、塗布後の乾燥、焼成工程が容易で、緻密な、触媒活性に優れた膜を形成することが可能な、アナターゼ分散液を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アナターゼ分散液において、表面をベルオキソン基を修飾したアナターゼ微粒子が、水中に分散しているアナターゼ分散液である。また、アナターゼ分散液の製造方法において、チタン含有液体から沈殿形成によって形成した水酸化チタン、もしくはチタン酸化物を水中に分散した液に、過酸化水素を加えてベルオキソンチタン溶液とした後に、ベルオキソンチタン溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うアナターゼ分散液の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のアナターゼ分散液は、アナターゼ超微粒子を含み、アナターゼ超微粒子表面には、ベルオキソン基で修飾されているので、水中に分散したアナターゼ超微粒子は、その表面のベルオキソン基の分極によって粒子間の電気的斥力が働くために、凝集することなく長期にわたり安定に存在するものとみられる。

【0010】 本発明のアナターゼ分散液は、粒径50nm以下の微細なアナターゼ微粒子からなるものであり、アナターゼ微粒子の粒径が50nmよりも大きくなると、微粒子に作用する重力による沈降が大きくなり、沈降しやすくなる。このアナターゼ分散液は、常温において非常に安定で、溶液である水以外には特別な助剤を必要とせず、有機物やハロゲンなどを含まない。また、アナターゼ分散液は、ほぼ中性であり、酸によって腐食を受けやすい金属や建材等の材料にも利用できる。さらに、基体上に塗布して酸化チタン膜を形成する場合に、基体に対する密着性が良く、低温で緻密化し易い特徴がある。したがって、塗布乾燥あるいは加熱処理のみにより、従来より低い温度でアナターゼ膜を形成でき、乾燥のみでも十分実用に耐えるものを得ることができる。

【0011】 本発明のアナターゼ分散液の製造方法について説明する。アナターゼ分散液は、水酸化チタングルあるいは、水中に微粉状した水酸化チタン、酸化チタン等の超微粒子を分散した液をチタン含有物質の原料とする。水酸化チタングルは、塩化チタン、硫酸チタン等の無機チタン化合物の水溶液をアンモニア、水酸化ナトリウ

(3)

リウム等と反応させる等の方法によって製造したものを  
使用することができる。

【00012】次いで、水酸化チタンゲル、酸化チタン等  
の分散液を、沈殿形成に用いた物質が抽出されなくなる  
まで十分に水洗した後に、過酸化水素水を加えて攪拌す  
ると、黄色のペルオキシチタン酸溶液が得られ、添加し  
た過酸化水素水のうち未反応のものは、放置によって分  
解を起す。得られた黄色のペルオキシチタン酸溶液  
を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加  
熱処理を行うと、ペルオキシ基を有するアナターゼの結  
晶化を発生させることができる。また、加熱温度は、95  
℃～100℃、加熱時間が8時間～4時間とすることが  
好ましい。

【00013】また、加熱温度が85℃よりも低い場合  
や、加熱時間が2時間よりも短い場合には、アナターゼ  
結晶を有する分散液を得ることはできない。また、加熱  
温度が200℃よりも高い場合には、反応速度が大きく  
なり、ペルオキシチタン酸溶液からペルオキシ基で修飾  
したアナターゼ分散液の形成速度を調整することが困難  
となるともに、高圧下での処理用の設備を要するので好  
ましくない。また、加熱時間が40時間以上となると、  
ペルオキシ基が分解しアナターゼ微粒子が凝集を起す  
ので好ましくない。以上のような処理によって、数nm  
～50nmの結晶化したアナターゼの微粒子を含む散液  
面は、ペルオキシ基が修飾されている。

【00014】本発明のアナターゼ分散液は、チタン以外  
に酸素と水素しか含まないので、乾燥や焼成によって酸  
化チタンに変性する場合に水と酸素しか発生しないた  
め、従来のアナターゼ分散液の製造方法では、混入を避  
けることができなかった酸素成分やハロゲン成分の除去  
が必要でなく、従来より低圧でも比較的高密度の高い結  
晶のアナターゼ層を作製することができる。また、pH  
は中性なので、使用時の人体への影響や基体の腐食など  
の問題を考慮する必要がない。さらに、室温域で安定性  
が極めて高く長期の保存に耐える。

【00015】アナターゼ分散液を基体に塗布する場合に  
は、基体との濡れ性を向上させるために、界面活性剤等  
を添加しても良い。また、不溶性の固体粒子やチタン以  
外の金属を含む溶液を混合して、種々の用途に適した塗  
布液として利用することもできる。本発明のアナターゼ  
分散液を用いアナターゼ層を作製する場合、セラミック  
ス、陶磁器、金属、プラスチック、繊維、建材等、内  
途に応じたあらゆる基体に塗布可能であり、多孔体の部  
部や粉体の表面処理の目的で使用することも可能であ  
る。

表1

熱処理温度(℃)	生成相
乾燥のみ	アナターゼ
100	アナターゼ

密度(%) 密着強度(kg/cm<sup>2</sup>)

69	>100
70	>100

(4)

5

\* 【00016】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明をさらに説明  
する。

実施例1

四塩化チタンの60重量%水溶液10mlを蒸留水で1  
000mlとした溶液に2.5重量%アンモニア水を1  
10ml滴下して水酸化チタンを沈殿させた。沈殿物を  
濾別し、蒸留水で洗浄後、蒸留水を加えて180mlと  
した水酸化チタン懸濁液に30重量%過酸化水素水を2  
0ml加えて攪拌した。7℃において24時間放置して  
余剰の過酸化水素水を分解させて、黄色粘性液体200  
mlを得た。次いで、得られた液体を100℃で6時間  
加熱し、淡黄色半透明の分散液を得た。この液体は室温  
常圧の下で6カ月放置しても沈殿等の生成等の変化は生  
じなかった。pHは約7で中性であった。

【00017】得られた分散液を水で100倍に希釈し、  
材料保持用シートメタリッシュ上に滴下し乾燥の後に透過型  
電子顕微鏡(日本電子製 JEM-2010)によっ  
て、加速電圧200kVの条件で観察した。図1に得ら  
れた電子顕微鏡写真を示す。図1(A)はアナターゼ超  
微粒子の外観を示す写真である。図1(B)はアナター  
ゼ結晶の結晶格子像を説明する写真であり、(101)  
面の格子を示しており、結晶構造の乱れない結晶構造  
を有していることを示している。

【00018】また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し  
て得た粉末を炭化カリウム粉末と混合して錠剤を形成し  
た炭化カリウム錠剤法によって、フーリエ変換赤外線吸  
収スペクトル測定装置(日本分光製 FT/IR-53  
00)で透過法によって測定し、その結果を図2に示  
す。矢印で示すようにペルオキシ基の吸収ピークが確認  
できた。また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し、得  
られた粉末をX線回折装置(理学電機製 RAD-B)  
によって、銅ターゲットを用い、加速電圧30kV、電  
流15mAの測定条件で測定した。その結果を図3に示  
す。アナターゼのピークが観察され、(101)面のピー  
クの半値幅から結晶の厚みは10nmである。以上の結  
果から、本発明の分散液は、アナターゼ結晶の微粒子  
を分散したものであると、さらにアナターゼ結晶の表面に  
は、ペルオキシ基が存在していることが確認された。

【00019】実施例2

実施例1で得た液体を石英基板上に塗布し、各温度で  
熱処理した。得られたアナターゼ膜の厚みは約0.5μ  
mであった。膜の屈折率から膜の密度を、膜の引っ張り  
試験から密着性を評価した。それらの膜の物性を表1に  
示す。

\* 【00020】

(4)

6

アナターゼ	76	450
アナターゼ	84	597
アナターゼ	87	>700
アナターゼ	91	
アナターゼ	93	

表1において、「>」は、引っ張り治具を接着させた  
めの樹脂が破壊したこと、密着強度がその破壊強度  
以上であることを示す。以上の結果から、緻密なアナ  
ターゼ膜が密着性良くできることがわかった。

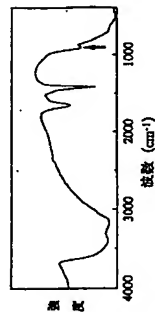
【00021】実施例3

実施例1で作製した液体をスライダガラスに塗布。25  
℃で乾燥し、0.5μmの厚みの薄膜を作製した。この  
薄膜上に0.04Mの硝酸銀水溶液を1滴塗り広げ、6  
Wのブラックライトを3cmの距離から照射した。硝酸  
銀溶液を塗布した部分が5分程度で黒褐色～藍色したた  
め、アナターゼの光触媒作用で銀イオンが還元され、金  
の銀が析出したことが確認された。また、同じ膜上に  
赤インキ(パイロット社製シングルスペアーインキ)を  
水で20倍に薄めたものを塗布し、同時に紫外線を照射  
すると、光触媒作用で赤インキが分解され、20分まで  
が消失した。

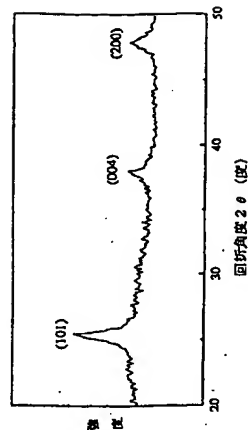
【00022】比較例1

実施例1と同様に過酸化水素水で処理して製造したチタ  
ンを含む黄色液体を、80℃で1時間加熱し、得られた  
液体をスライダガラスに塗布し、25℃で乾燥し、0.  
5μmの厚みの薄膜を作製し、実施例3と同様に硝酸銀

【図2】



【図3】



【図2】本発明の一実施例の分散液の赤外線吸収スペクト  
ルを説明する図である。

【図3】本発明の一実施例のアナターゼのX線回折試験  
結果を説明する図である。

【図4】比較例の分散液のX線回折試験結果を説明する  
図である。

(5)

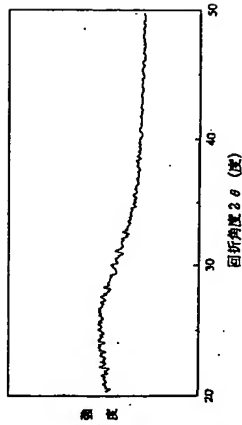
【図1】

図面代用写真



(A)

【図4】



(6)

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C 23 C 30/00

識別記号

所内整理番号

F I

C 23 C 30/00

技術教示箇所

C